

AE

Production of highly ordered low molecular inorganic thin action layers at low temperatures on silicon chips in e.g., pyroelectric detectors comprises applying action layer to substrate with a highly ordered polytetrafluoroethylene coating

Patent number: DE10028022
Publication date: 2001-12-13
Inventor: KRUEGER JAN KRISTIAN (DE); SCHMITT HEINZ (DE); ZIEBERT CARLOS (DE); KRETSCH KARIN (DE)
Applicant: KRUEGER JAN KRISTIAN (DE); SCHMITT HEINZ (DE); ZIEBERT CARLOS (DE); KRETSCH KARIN (DE)
Classification:
- international: C23C14/00; C23C14/08; C23C16/01; C23C16/40; H01F41/30; H01L37/02; H01L41/24; C23C14/00; C23C14/08; C23C16/00; C23C16/40; H01F41/14; H01L37/00; H01L41/24; (IPC1-7): C30B29/32; B81C1/00; C30B29/38; H01F41/14; H01L37/00
- european: C23C14/00B; C23C14/08P; C23C16/01; C23C16/40P; H01F41/30D; H01L37/02; H01L41/24; Y01N12/00
Application number: DE20001028022 20000606
Priority number(s): DE20001028022 20000606

Report a data error here

Abstract of DE10028022

Production of highly ordered low molecular inorganic thin action layers at low temperatures comprises applying the action layer to a substrate with a highly ordered polytetrafluoroethylene (PTFE) coating using a chemical or physical process. Preferred Features: The action layer is ordered through the PTFE substrate (PTFE-induced alignment (PIA) substrate). The coating of the PIA substrate occurs only through the action layer, after which the substrate with or without an additional protective layer is removed by floating from the original substrate. The action layer is coated by sputtering, physical vapor deposition (PVD), laser ablation, chemical vapor deposition (CVD), or by using a sol gel method in combination with spin coating, dip coating or doctoring. The action layer is made from a ferroelectric, pyroelectric or piezoelectric, e.g. PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$, $(\text{PbCa})\text{TiO}_3$, $(\text{PbLa})(\text{ZrTi})\text{O}_3$, PbLaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{ScTa})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{ScNb})\text{O}_3$ or $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{O}_3$.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 28 022 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 30 B 29/32
C 30 B 29/38
H 01 L 37/00
B 81 C 1/00
H 01 F 41/14

⑳ Aktenzeichen: 100 28 022.6
㉔ Anmeldetag: 6. 6. 2000
㉕ Offenlegungstag: 13. 12. 2001

DE 100 28 022 A 1

⑦① **Anmelder:**
Krüger, Jan Kristian, Prof.Dr., 66123 Saarbrücken,
DE; Schmitt, Heinz, Dr.rer.nat., 66346 Püttlingen,
DE; Ziebert, Carlos, 66557 Illingen, DE; Kretsch,
Karin, 66540 Neunkirchen, DE

⑦② **Erfinder:**
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Herstellung hoch-geordneter niedrig-molekularer anorganischer dünner Aktionsschichten bei tiefen Temperaturen

⑤⑦ Alle Verfahren zur Schichtherstellung führen bei niedrig-molekularen Materialien mit hohen Schmelzpunkten bei niedrigen Substrattemperaturen nicht zu hochgeordneten dünnen Schichten. Ein weiteres Problem stellt die Herstellung freitragender Filme dar. Dies Problem ist nicht gelöst.

Im hier vorgeschlagenen Verfahren wird die hochgradige Ordnung der Aktionsschicht durch spezifische Wechselwirkung mit der einkristallinen PTFE-Substratschicht (PIA-Substrat) erreicht. Bei geeigneter Prozessführung gelingt es, die ankommenden Gastteilchen bei niedriger Temperatur zu einer hochgradigen Ordnung auf dem PIA-Substrat zu bringen. Freitragende PIA/Aktionsschicht-Komposite können dadurch hergestellt werden, daß die Beschichtung des PIA-Substrats durch die Aktionsschicht erst erfolgt, nachdem das PIA-Substrat ohne oder mit einer zusätzlichen ablösbaren Stützschrift durch Floaten vom ursprünglichen Substrat gelöst wurde.

Niedrige Prozesstemperaturen ermöglichen die Integration von Aktionsschichten auf Silicium-Chips. Z. B. können so "fast freitragende" ferroelektrische Aktionsschichten in pyroelektrischen Detektoren eingesetzt werden.

DE 100 28 022 A 1

[0001] Dünne Schichten sind von zunehmender technischer Bedeutung. Im Vordergrund des Interesses stehen herstellungs- und dimensionsbedingte neue Eigenschaften und Funktionen. So werden dünne Schichten zum Beispiel zur optischen Vergütung, zur Härtung von Oberflächen, als Elektroden, als Dünnschicht-Halbleiter und insbesondere als "Aktionsschichten" eingesetzt. Das heißt, die Schichten empfangen zum Beispiel ein optisches (thermisches/IR), elektrisches, magnetisches oder mechanisches Signal und setzen dieses in Verbindung mit einer geeigneten Elektronik in eine elektrische Meßgröße um, oder die Schichten werden mit einer elektrischen Größe angeregt und antworten mit einem optischen, elektrischen, magnetischen oder mechanischen Signal. Generell sollen die Aktionsschichten zur Wandlung zwischen mechanischen, thermischen, elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften dienen. Beispiele sind magnetische Oxide, Materialien mit dem "Giant-Magneto-Resistive"-Effekt, sowie Materialien bzw. Filme mit pyroelektrischen, piezoelektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften. Alle Effekte, die hier angesprochen wurden, sind in der Regel besonders groß, wenn die Schichten hochgradig geordnet sind. Für die meisten dieser Anwendungen – und dies gilt insbesondere für die oben genannten – ist es von großem Vorteil, wenn es gelingt, die hochgradige Ordnung bei niedrigen Temperaturen herzustellen. Bei einigen Anwendungen ist es eine neue Qualität, wenn es gelingt, die bei niedriger Temperatur auf ein Substrat aufgetragenen hochgradig geordneten Filme freitragend zu erzeugen. Generell ist es wünschenswert, daß die oben genannten Schichten frei von mechanischen Spannungen sind und keine Rißbildung zeigen.

[0002] Alle Verfahren zur Herstellung anorganischer dünner Schichten, seien es Beschichtungsverfahren aus der flüssigen Phase z. B. durch Dip-, Spin-Coating oder Rakeln, seien es chemische Verfahren wie CVD-Verfahren oder Sol-Gel-Methoden mit Dip-, Spin-Coating oder Rakeln, als auch physikalische Verfahren wie PVD (z. B. Elektronenstrahlverdampfen, Laserablation), MBE oder die verschiedenen Sputtermethoden führen bei niedermolekularen Materialien, bei denen der Schmelzpunkt deutlich oberhalb Raumtemperatur liegt, bei niedrigen Temperaturen des Substrats entweder zu amorphen oder zu polykristallinen Filmen mit kleinen Körnern. Die Kornstruktur ist normalerweise statistisch, kann aber in Ausnahmefällen Textur aufweisen. Bisher gab es kein universelles Verfahren, um bei niedrigen Temperaturen hochgeordnete anorganische dünne Schichten makroskopischer Dimension abzuscheiden.

[0003] Besonderes Interesse besteht an freitragenden geordneten Sensoren und Aktuatoren, die gegebenenfalls auch auf Träger-Oberflächen wie z. B. Silicium integriert werden können. Gedacht ist zum Beispiel an den Einsatz ferroelektrischer Perowskite in Form dünner Schichten, z. B. aus $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT) und Bleicalziumtitanat (PTC) oder Bleilanthantitanat (PLT) für Pyrodetektoren.

[0004] Für makromolekulare organische Materialien löst das sogenannte PIA-Verfahren [z. B. 1, 2, 3, 4] weitgehend die genannten Probleme. Dabei steht PIA für PTFE-Induced Alignment (PTFE = Polytetrafluorethylene). (Im Folgenden wird die Abkürzung PIA sowohl für das Verfahren als auch das PTFE-Substrat = PIA-Substrat benutzt).

[0005] Das in Patentanspruch 1 bzw. 2 angegebene Verfahren ermöglicht nun auf der Basis des PIA-Verfahrens, anorganische Materialien derart abzuscheiden, daß sie sich in makroskopischer Dimension geordnet organisieren und zwar bei so niedrigen Temperaturen wie es bisher mit anderen Verfahren nicht möglich war. Das Verfahren erlaubt

gleichzeitig, die dünnen Schichten frei von mechanischen Spannungen und rißfrei herzustellen. Die Herstellungsmethode eröffnet weiterhin die Möglichkeit, dünne Filme auch freitragend zu erzeugen.

[0006] Erfindungsgemäß wird dies dadurch gelöst, daß die Abscheidung der Aktionsschicht mit einem chemischen oder einem physikalischen Verfahren, zum Beispiel durch einen Sputterprozess, auf PIA-Substrat erfolgt. Die PIA-Schicht besteht aus dichtgepackten räumlich korrelierten einkristallinen PTFE-Fasern mit Durchmessern von einigen Nanometern. Die PTFE-Einkristallmatte weist eine typische Schichtdicke zwischen 5 und 10 nm auf. Dabei liegt die Achse der 15_7 -Helix der PTFE-Moleküle (kristallographische c-Achse) in der Substratebene.

[0007] Wird nun der Beschichtungsprozess für den Aktionsfilm, ein Sol-Gel-, CVD, PVD oder ein Sputterprozess so geführt, daß bei der Beschichtung des PIA-Filmes dieser praktisch nicht beschädigt wird und daß den an der Substratoberfläche konstituierenden Teilchen hinreichend Zeit gegeben wird, sich auf dem PIA-Substrat zu ordnen, so sorgen die hochgradig anisotropen Wechselwirkungen zwischen den Atomen der Aktionsfilmschicht und dem PIA-Substrat für die gewünschte hochgradige Ordnung der Aktionsfilmschicht. Während normalerweise ohne das hier beschriebene Verfahren mehrere 100°C für die (ungeordnete) Kristallisation erforderlich sind, was zu großen Problemen bei der Integration solcher Filme auf Silicium-Chips führt, gelingt im Fall des $(\text{PbCa})\text{TiO}_3$ die Induktion makroskopischer Ordnung durch das PIA-Substrat schon bei einer Substrattemperatur von 300 K. Das hier beschriebene Verfahren stellt also durch die niedrigen Herstelltemperaturen eine Lösung dieser Probleme dar:

1. Kristallisation bei Raumtemperatur, 2: Induktion einer mindestens uniaxialen Textur.

[0008] Die Erzeugung des PIA-Substrats erfolgt durch Reiben des PTFE's auf einem beliebigen harten aber glatten Trägermaterial. Dieses Trägermaterial kann z. B. auch ein Silizium-Einkristall-Wafer, ein Glaträger oder eine polierte Metallplatte, bzw. ein Metallfilm sein. Für spätere Elektrodenanwendungen können die Trägermaterialien durchaus auch eine abriebfeste (auch strukturierte) Metallschicht tragen.

[0009] Dadurch können Aktionsschichten und PIA-Substrate in beliebigen Abfolgen zu Sandwich-Anordnungen zusammengefügt und geordnet werden:

[0010] In der Folge wird PIA durch P abgekürzt. Aktionsschichten werden in der Folge als S_j mit $i, j = 1, 2, 3 \dots$ bezeichnet. S_j bezeichnet hier die i-te Sorte der in Betracht gezogenen Aktionsmaterialien in der j-ten Schichtgruppe (Abb. 1), die in der folgenden Strukturformel vorkommenden Klammern definieren jeweils eine Schichtgruppe:

$$(P/S_1^1/S_2^1/S_3^1 \dots /S_m^1)/(P/S_1^2/S_2^2/S_3^2 \dots /S_n^2) \dots / (P/S_1^j/S_2^j/S_3^j \dots /S_l^j)$$

wobei nicht jedes S_j auch in jeder Schichtgruppe j vorkommen muß.

[0011] Die Herstellung freitragender PIA/Aktionsfilm-Komposite kann auf zwei Weisen geschehen:

1. Abscheidung des Aktionsfilmmaterials auf dem PIA-Substrat, welches durch ein Trägermaterial gestützt wird. Die Ablösung des PIA/Aktionsfilm-Komposits vom Stützträger kann durch Floaten bewirkt werden.
2. Das PIA-Substrat wird mit einem geeigneten löslichen Stützmaterial beschichtet. Das PIA-Stützmittel-

Sandwich wird sodann durch Floaten vom ursprünglichen Trägermaterial gelöst. Das entstandene PLA-Stützmittel-Sandwich kann nun zur Herstellung des Probe/PLA/Stützmittel-Sandwiches eingesetzt werden. Das gewünschte freistehende PLA/Probe-Komposit erhält man durch Auflösen des Stützmittels.

[0012] Beispiel für die Anwendung der Erfindung: freistehender pyroelektrischer Detektor.

1. Das PLA/Probe-Komposit wird durch Plasma-Etching vom PLA-Substrat gereinigt.
2. Auf beide Seiten der Dünnschichtprobe werden geeignete Elektroden aufgebracht und mit geeigneten Drähten kontaktiert.
3. Hilfsweise kann diese freistehende Detektorplatte über dünne thermisch isolierende Stützen auf einem Si-Wafer integriert werden.

[0013] Die Vorteile des Patents werden an diesem Beispiel deutlich:

1. Die herstellungsbedingte Ordnungsinduktion des Sensors, die schon bei tiefen Temperaturen erreicht wird, optimiert dessen thermoelektrisches Antwortverhalten.
2. Die durch das vorgeschlagene Niedertemperatur-Beschichtungsverfahren bedingte spannungsfreie Herstellung der Sensorplatte vermeidet Rißbildung und ermöglicht so die Erzeugung großer Sensorflächen.
3. Die durch das vorgeschlagene Verfahren ermöglichte freistehende Konstruktion der Sensorplatte liefert die erforderliche/wünschenswerte thermische Entkopplung von der Trägereinheit (Device).

Zitierte Literatur

- [1] Patent Thomson-CSF, Erfinder: J. K. Krüger, B. Heydt, C. Fischer, B. Servet, P. Alnot, Nationale Registrierungsnummer (Frankreich) 96 03602, Titel: "Procede d'un film polymère cristallin orienté et appareil mettant en oeuvre ce procede"
- [2] J. K. Krüger, M. Prechtel, P. Smith, S. Meyer, J. C. Wittmann, J. Polym. Sci. B 30, 1173 (1992)
- [3] J. K. Krüger, M. Prechtel, J. C. Wittmann, S. Meyer, J. F. Legrand, G. D'Asseza, J. Polym. Sci. B 31, 505 (1993)
- [4] J. K. Krüger, B. Heydt, C. Fischer, J. Baller, R. Jiménez, J. Schreiber, K.-P. Bohn, B. Servet, P. Galtier, M. Pavel, B. Ploss, M. Beghi, C. Bottani, Phys. Rev. B, 55 (6), 3497 (1997).

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung hoch-geordneter niedrig-molekularer anorganischer dünner Aktionsschichten bei tiefen Temperaturen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die m-te Aktionsschicht (S_m) mit einem chemischen oder mit einem physikalischen Verfahren auf ein Substrat mit hoch-geordneter PTFE-Beschichtung (= PLA-Schicht = PLA-Substrat) aufgebracht ist.
2. Ein Verfahren zur Herstellung von Aktionsschichten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Aktionsschicht durch das PTFE-Substrat (= PLA-Substrat) ordnet.
3. Ein Verfahren zur Herstellung von Aktionsschichten nach Anspruch 1-2, dadurch gekennzeichnet, daß freitragende PLA/Aktionsschicht-Komposite dadurch

hergestellt werden, daß die Beschichtung des PLA-Substrats durch die Aktionsschicht erst erfolgt, nachdem das PLA-Substrat ohne oder mit einer zusätzlichen ablösbaren Stützschiicht durch Floaten vom ursprünglichen Substrat gelöst wurde.

4. Ein Verfahren zur Herstellung von Aktionsschichten nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß beliebige Abfolgen aus PLA-Substrat (in der Folge als P bezeichnet) und Aktionsschichten (in der Folge als S_j^i mit $i, j = 1, 2, 3 \dots$ bezeichnet) in Sandwich-Aufbau generiert werden. S_j^i ist hier die i-te Sorte der in Betracht gezogenen Aktionsmaterialien in der j-ten Schichtgruppe, die Klammern definieren jeweils eine Schichtgruppe. Der formale Aufbau einer Schichtgruppenabfolge hat dann die Struktur:

$$(P/S_1^1/S_2^1/S_3^1 \dots /S_m^1)((P/S_1^2/S_2^2/S_3^2 \dots /S_n^2) \dots / (P/S_1^j/S_2^j/S_3^j \dots /S_l^j))$$

wobei nicht jedes S_j^i auch in jeder Schichtgruppe j vorkommen muß.

Beispiel 1: $(P/S_1^1)/(P/S_2^1)/\dots$ mit $S_1^1 = \text{PZT}$ oder CVD-Diamant mit $j = 1, 2, \dots$

Beispiel 2: $(P/S_1^1/S_2^1/S_3^1)$ mit $S_1^1 = \text{CVD-Diamant}$, $S_2^1 = \text{AlN}$ und $S_3^1 = \text{interdigitale Fingerstruktur zur Anregung von Schallwellen}$.

Beispiel 3: $(P/S_1^1)/(P/S_2^2/S_3^2)/(P/S_3^3)/(P/S_4^4/S_5^4) \dots$ mit $S_1^1 = \text{CVD-Diamant}$, $S_2^2 = \text{AlN}$ und $S_3^3 = \text{interdigitale Fingerstruktur zur Anregung von Schallwellen}$, j indiziert die j-te Schichtgruppe.

5. Ein Verfahren zur Herstellung von Aktionsschichten nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Stützschiicht, auf die das ordnende PTFE-Substrat aufgebracht wird, eine Aktionsschicht ist.

6. Ein Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmethode für die Aktionsschichten ein Sputterverfahren eingesetzt wird.

7. Ein Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmethode für die Aktionsschichten ein PVD-Verfahren eingesetzt wird.

8. Ein Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmethode für die Aktionsschichten Laser-Ablation eingesetzt wird.

9. Ein Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmethode für die Aktionsschichten ein Sol-Gel-Verfahren in Verbindung mit Spin-Coating, Dip-Coating oder Rakeln eingesetzt wird.

10. Ein Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmethode für die Aktionsschichten ein CVD-Prozess eingesetzt wird.

11. Ein Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmethode für die Aktionsschichten ein Verfahren aus der flüssigen Phase (Lösung/Schmelze) durch Spin-Coating, Dip-Coating oder Rakeln eingesetzt wird.

12. Ein Verfahren nach Anspruch 1-4 und 6-11, dadurch gekennzeichnet, daß als Aktionsschichten Ferroelektrika, Pyroelektrika oder Piezoelektrika (z. B.: PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$, $(\text{PbCa})\text{TiO}_3$, $(\text{PbLa})(\text{ZrTi})\text{O}_3$, PbLaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{ScTa})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{ScNb})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{O}_3$) eingesetzt werden.

13. Ein Verfahren nach Anspruch 1-4 und 6-11, dadurch gekennzeichnet, daß als Aktionsschichten Ferro-, Fern-, oder Antiferromagnetika (z. B. Ferrite) oder Materialien mit GMR-Effekt (Giant Magneto Resistive) (z. B. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) eingesetzt werden.

14. Ein Verfahren nach Anspruch 1-4 und 6-11, da-

durch gekennzeichnet, daß als Aktionsschichten Diamanten und andere Hartschichten (z. B.: BN, Si_3N_4 , Ti_3N_4 , AlN) eingesetzt werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

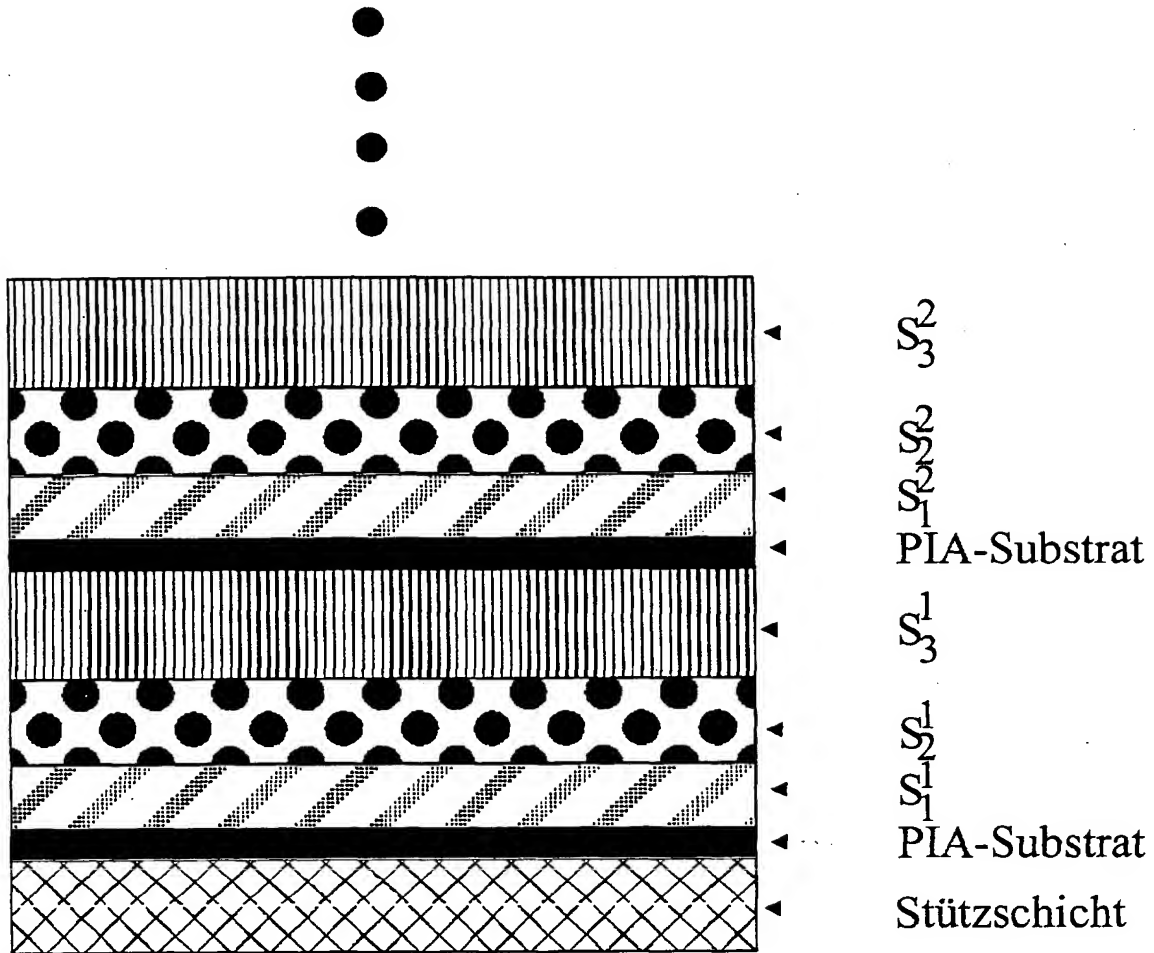


Abb. 1